



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE FIBRAS DE CARBONO TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

(PIBIC/CNPq/INPE)

Gustavo Machado Domingues Caetano (E-TEP Faculdades, Bolsista
PIBIC/CNPq)

E-mail: gustavo.mdc@hotmail.com

Mauricio Ribeiro Baldan (LAS/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: baldan@las.inpe.br

COLABORADORES

Dr. Jorge Tadao Matsushima (LAC/CTE/INPE)

Julho de 2014

RESUMO

Este projeto de pesquisa tem como proposta entender o processo de grafitação das fibras de carbono através da obtenção do óxido de grafite e de grafeno. Nesta fase do projeto de pesquisa será realizado um estudo adicional sobre o grafeno e também estabelecer uma metodologia adequada para a obtenção do óxido de grafite e do grafeno por meio da esfoliação química da grafite e do tratamento térmico do óxido de grafite, respectivamente. Esta etapa inicial do projeto proposto consiste na preparação de um material a base de grafeno com características físicas e químicas desejáveis para a sua utilização na produção de compósitos ternários (grafeno, polímero condutor e fibra de carbono) visando sua aplicação como material de eletrodo em dispositivos de conversão e armazenamento de energia.

Para aplicações acadêmicas e industriais do grafeno é necessário que este material seja produzido em grandes quantidades. Isto pode ser alcançado utilizando-se ao grafite como material de partida para a síntese do grafeno. A grafite se mostra um excelente material devido a sua estrutura ser composta por milhares de camadas de grafeno sobrepostas ligadas por forças de Van der Waals, além de se tratar de um material abundante e de baixo custo. A obtenção do grafeno ocorre pela microesfoliação química da grafite e consiste de um processo em que se utilizam ácidos concentrados na presença de substâncias fortemente oxidantes, os quais enfraquecem as forças de van der Waals com a inserção de agentes intercalantes no espaço entre as camadas. Após a etapa de intercalação, a amostra passa por um tratamento térmico que envolve o uso de temperatura elevada por um pequeno intervalo de tempo, resultando em uma rápida expansão na direção perpendicular às camadas de grafeno.

Atualmente existem diversos métodos de esfoliação química. Neste trabalho usou como base o método desenvolvido por Hummers^[1], que utiliza uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio para fazer a oxidação da grafite, seguido de uma redução térmica para obtenção do grafeno. Com o objetivo de se melhorar a

dispersão do óxido de grafite e a estrutura do óxido de grafeno, obtido através do tratamento térmico, foram realizados testes de esfoliação por ultrassom utilizando diferentes solventes^[2]. As amostras obtidas após a esfoliação, o tratamento térmico e a sonificação foram caracterizadas por Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier e Difratomia de Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Infra-Vermelho. Os resultados obtidos mostraram a formação do óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite, a obtenção do óxido de grafeno submetendo-se o óxido de grafite a um tratamento térmico e uma melhora considerável na estrutura do óxido de grafeno quando disperso em propanol.

Lista de figuras

FIGURA 1: A) Folha isolada de grafeno; B) Nanotubos de carbono; C) Fullerenos; D) Grafite.....	8
FIGURA 2: Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafite.....	9
FIGURA 3: Diagrama esquemático do processo de produção do grafeno reduzido termicamente.....	10
FIGURA 4: Óxido de grafite após a adição de 6 ml de h ₂ o ₂	13
FIGURA 5: Processo de decantação do óxido de grafite após (a) 24h e (b) 48 h em repouso.	14
FIGURA 6: Óxido de grafite após as etapas de lavagem e centrifugação.	15
FIGURA 7: Óxido de grafeno obtido pela redução térmica do óxido de grafite.	16
FIGURA 8: Fluxograma das etapas de obtenção do óxido de grafite e do óxido de grafeno.	17
FIGURA 9 : Difractogramas de raio - x do grafite, do óxido do grafite e do óxido de grafeno.	20
FIGURA 10: Espectros FTIR do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno. ...	22
FIGURA 11: Espectros Raman da grafite, do óxido de grafite e do óxido do grafeno preparado pelo método hummers.	23

FIGURA 12 - Espectros Raman do óxido de grafite e do óxido de grafite disperso em diferentes solventes 24

FIGURA 13 - Espectros Raman do óxido de grafeno e do óxido de grafeno disperso em diferentes solventes 26

Lista de Tabelas

TABELA 1 - Razão entre I_D e I_G da grafite, do óxido de grafite e do óxido de grafite disperso em diferentes solventes. 25

TABELA 2 - Razão entre I_D e I_G do grafite, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno disperso em diferentes solventes. 27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. PARTE EXPERIMENTAL	12
2.1 MATERIAIS	12
2.2 APARELHOS	12
2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
2.3.1 Preparação do óxido de grafite a partir do tratamento oxidativo do grafite	13
2.3.2 Purificação do óxido de grafite.....	14
2.3.3 Redução térmica do óxido de grafite.....	15
2.3.4 Dispersão do óxido de grafite e do óxido de grafeno em solventes orgânicos.....	17
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE	18
3.2 ESPECTROSCOPIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	19
3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	21
3.4 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	22
4. CONCLUSÃO	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o grafeno é um dos materiais que tem despertado grande interesse na comunidade científica mundial devido às suas inúmeras propriedades física e químicas únicas. Esse interesse foi despertado e tem crescido de forma exponencial depois que uma monolâmina de grafeno foi isolada com sucesso em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov vencedores do Prêmio Nobel de Física 2010^[3].

O grafeno, alótropo do carbono, é considerado o bloco de construção base de nanoestruturas do carbono, exceto o diamante. Trata-se de um material extremamente resistente, flexível, leve, ótimo condutor de eletricidade e quase totalmente transparente. É considerado o material mais forte já demonstrado, consistindo em uma folha plana de átomos de carbono densamente compactado em uma grade de duas dimensões.

Para uma melhor ilustração, a estrutura do grafeno e outras estruturas que o possuem como base são apresentadas esquematicamente na Figura 1^[4].

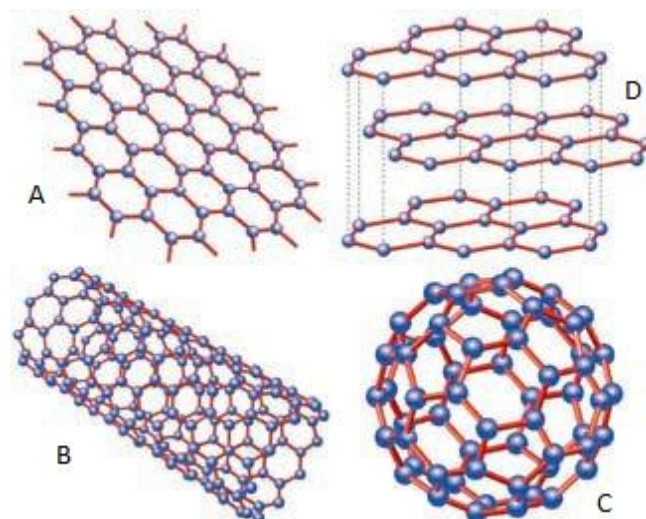


Figura 1: A) Folha isolada de grafeno; B) Nanotubos de carbono; C) Fulerenos; D) Grafite^[4]

Diante de suas inúmeras propriedades excepcionais, o grafeno já tem sido aplicado na indústria de células solares, em dispositivos de cristais líquidos, em sensores moleculares e na fabricação de protótipos de transistores de dimensões nanoescópicas. Na área da investigação fundamental, a descoberta do grafeno também revelou novos rumos e excitantes efeitos físicos, o que abriu novos caminhos do conhecimento da ciência fundamental e prometendo aplicações futuras em nanotecnologia que não eram concebidos antes de sua descoberta.

Existem vários métodos para a preparação de materiais a base de grafeno, tais como esfoliação mecânica do grafite^[5], crescimento por deposição química a vapor^[6], descompactação de nanotubos de carbono^[7] e outros métodos baseados na esfoliação química do óxido de grafite. Porém, em aplicações onde se necessita de grandes quantidades desse material, como por exemplo, na preparação de dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica ou sensores, o tratamento oxidativo da grafite seguido de um tratamento térmico tem sido o mais popular se comparado a outros métodos conhecidos^[8]. No processo de oxidação, os átomos de oxigênio são inseridos através de diversos grupos funcionais, grupos estes que são ligados às extremidades do plano basal da estrutura da grafite. A alta porcentagem de oxigênio é muito importante para a expansão e esfoliação das lâminas de grafeno, visto que representam o número de moléculas que se decompõe em gases pelo tratamento térmico. Estes gases que causam a rápida expansão da grafite são o CO₂ e H₂O. A Figura 2 ilustra a estrutura do óxido de grafite.

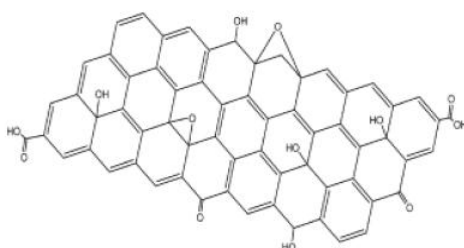


Figura 2: Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafite^[9].

Utilizando-se esse procedimento, o grafeno é facilmente produzido e apresenta como vantagem a obtenção de grafeno funcionalizado com grupos que fornecem sítios para possíveis interações químicas.

Para tal propósito, três diferentes métodos são conhecidos para a preparação em solução do óxido de grafite que serve como um precursor para a esfoliação térmica. Estes incluem o método de Staudenmaier (ST) que se utiliza ácido nítrico fumegante, ácido sulfúrico concentrado e clorato de potássio; o método de Hofmann (HO) envolvendo ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado e clorato de potássio e; o método de Hummers (HU) que usa ácido sulfúrico concentrado no lugar do ácido nítrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Uma melhor exemplificação das etapas envolvidas para a preparação do grafeno termicamente reduzido a partir tratamento oxidativo baseado em solução de grafite a óxido de grafite do grafite usando-se os três principais métodos (ST, HO e HU) é apresentado no diagrama esquemático ilustrado na Figura 3.

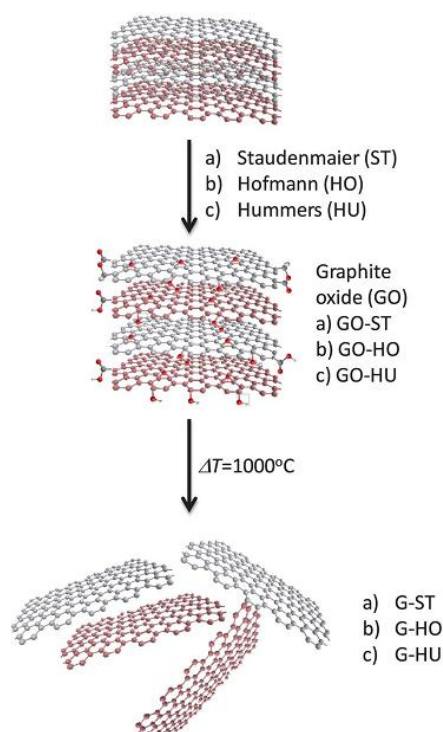


Figura 3: Diagrama esquemático do processo de produção do grafeno reduzido termicamente^[4]

A preparação do óxido de grafite foi relatada pela primeira vez em 1859 por Brodie, na qual adicionou certa quantidade de clorato de potássio a uma suspensão de grafite em meio de ácido nítrico fumegante^[4]. Em 1898, Staudenmaier aperfeiçoou esse protocolo ao usar uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico fumegante, sobre a qual, foram adicionadas várias alíquotas de clorato de potássio durante o percurso da reação.

Apesar dos refinamentos feitos por Staudenmaier, a oxidação do grafite usando o clorato de potássio era propensa a explosão, devido a produção do gás ClO_2 , além de gases tóxicos, tais como NO_2 e N_2O_4 . Em 1958, Hummers relatou o método mais comumente utilizado atualmente^[7]. Neste procedimento, o grafite é oxidado pelo tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio na presença de ácido sulfúrico concentrado. O procedimento de Hummers foi o que levou a redução dos perigos associados com a síntese do óxido de grafite ao usar o clorato de potássio. Além disso, tornou-se um procedimento de baixo custo, eficiente e de fácil realização.

Outro procedimento que tem sido utilizado atualmente para se melhorar a obtenção das camadas de grafeno é a esfoliação por ultrassom utilizando solventes orgânicos. Este processo consiste em acrescentar grupos funcionais a estrutura do óxido de grafite, que junto ao processo de esfoliação mecânica realizado pelo ultrassom facilita a dispersão do material para o seu processamento em diferentes condições experimentais.

Diante ao que foi anteriormente mencionado, neste trabalho optou-se por utilizar a esfoliação química adotando-se o método de Hummers (HU) para a preparação do grafeno termicamente reduzido a partir do tratamento oxidativo baseado em solução de grafite à óxido de grafite. Portanto, neste relatório são apresentadas as etapas de obtenção do óxido de grafite, do grafeno e do processo de sonificação das amostras em solventes orgânicos, além da caracterização física e a análise dos resultados obtidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Os reagentes Grafite 99507 UJ, ácido sulfúrico (98%), nitrato de sódio, permanganato de potássio (98%), água deionizada, peróxido de hidrogênio (30%) foram utilizados conforme recebidos.

2.2 APARELHOS

Para a agitação e aquecimento do experimento foi utilizado um agitador magnético macro com aquecimento, modelo Q261-22. No processo de purificação foi utilizada uma centrifuga macro EV: 025-M Evlab, e uma estufa a vácuo da marca Vacucell, modelo VUK/VU 55. O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular com controlador de temperatura da Novus, modelo N1200, disponível no departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá.

A caracterização do experimento foi realizada por um difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD instalado no LAS/INPE que utiliza um monocromador de quatro cristais de Ge (220) para alcançar a resolução necessária e também através do equipamento Renishaw Modelo 2000, com laser de argônio iônico em 514,5 nm.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Preparação do óxido de grafite a partir do tratamento oxidativo do grafite

Em um recipiente, misturou-se 1g de grafite e 0,5g de nitrato de sódio com 23 ml de ácido sulfúrico. A mistura foi colocada em banho de gelo e agitada manualmente até se tornar homogênea. Após a homogeneização, a mistura adquiriu uma coloração marrom escura. Posteriormente, a mistura foi agitada mecanicamente utilizando um agitador magnético. Durante a agitação, foi adicionado 3g de permanganato de potássio em um período de 2 horas. Após esta etapa, a mistura ficou em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Depois deste período em repouso, a mistura foi aquecida a 35°C por 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 50 ml de água deionizada e reaqueceu a mistura a 70°C por 15 minutos. Depois do reaquecimento a mistura foi dissolvida em 250 ml de água deionizada. Para remover o permanganato de potássio que não reagiu foram adicionados 6 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após a adição do H_2O_2 , observou-se uma mudança de coloração conforme pode ser visualizada na Figura 4.



Figura 4: Óxido de grafite após a adição de 6 mL de H_2O_2 .

A mistura foi deixada em repouso por 48 horas. Este tempo foi suficiente para a decantação do óxido de grafite, conforme pode ser visualizada na Figura 5 que ilustram o processo de decantação do óxido de grafite após 24 h (Figura 5a) e 48 h (Figura 5b) em repouso.



Figura 5: Processo de decantação do óxido de grafite após (a) 24h e (b) 48 h em repouso.

2.3.2 Purificação do óxido de grafite

Inicialmente mediu-se o pH da mistura após a decantação do óxido de grafite e verificou-se um meio altamente ácido. Então, o óxido de grafite obtido foi purificado pela repetição de um processo de centrifugação e lavagem com água deionizada com o objetivo de tornar o meio alcalino. A mistura então foi dividida em 4 cubetas e centrifugada a 3000 rpm durante 20 minutos. Depois da centrifugação, o sobrenadante foi descartado e 50 ml de água deionizada foram adicionados em cada cubeta. A amostra foi homogeneizada e, novamente, colocada para a centrifugação. Este processo de lavagem e centrifugação foi repetido 6 vezes. O valor de pH medido após esse processo foi igual a 5,0.

Posterior as lavagens e centrifugação a amostra foi centrifugada mais 3 vezes à 3000 rpm durante 30 minutos e uma vez à 3000 rpm durante 15 minutos, com o objetivo de separá-la do meio aquoso. A pasta obtida da ultima centrifugação foi deixada em uma estufa á vácuo a uma temperatura de 60°C

por 48 horas. A Figura 6 mostra a pasta de óxido de grafite obtida antes de ser levada à estufa.



Figura 6: Óxido de grafite após as etapas de lavagem e centrifugação.

2.3.3 Redução térmica do óxido de grafite

Para a redução do óxido de grafite, a amostra foi colocada em uma cápsula de quartzo dentro do forno a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, iniciando-se da temperatura ambiente até 1000 °C, permanecendo 12 min a 1000 °C em atmosfera de nitrogênio. O produto final apresentou um aspecto na forma de pó preto e leve, conforme está ilustrado na Figura 7.

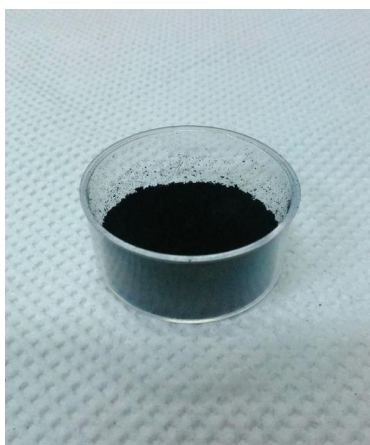


Figura 7: Óxido de grafeno obtido pela redução térmica do óxido de grafite.

Para uma melhor exemplificação de todas as etapas envolvidas na obtenção do óxido de grafite e do óxido de grafeno, é apresentado um fluxograma que se encontra ilustrado na Figura 8.

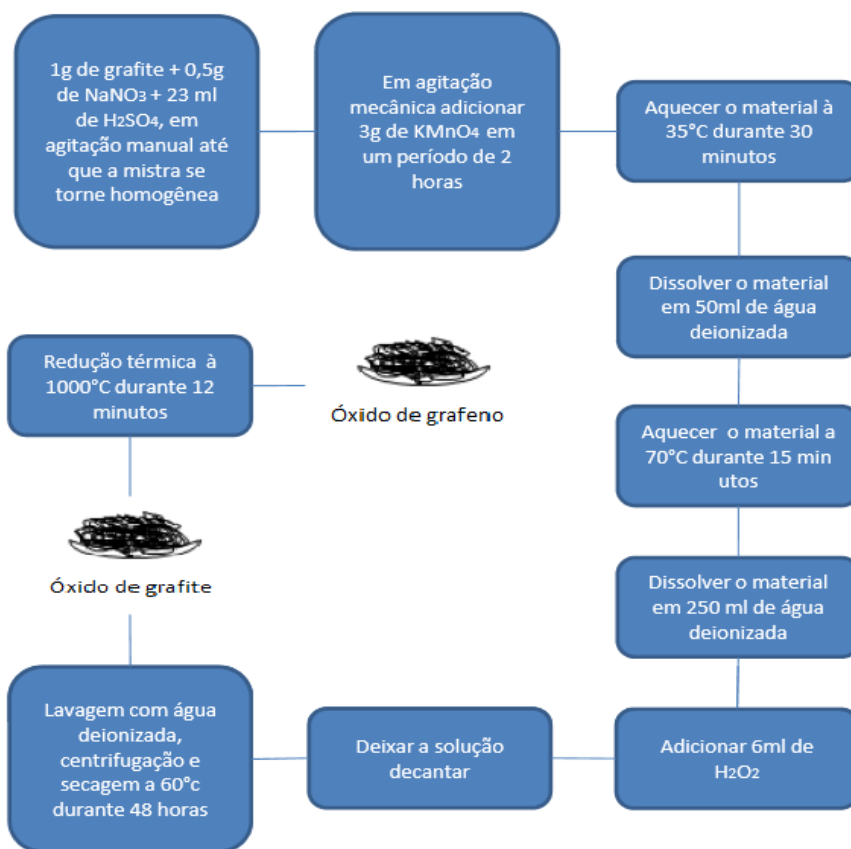


Figura 8: Fluxograma das etapas de obtenção do óxido de grafite e do óxido de grafeno.

2.3.4 Dispersão do óxido de grafite e do óxido de grafeno em solventes orgânicos

O processo de dispersão é o mesmo, tanto para o óxido de grafeno quanto para o óxido de grafite. Em um recipiente adicionou-se 10 mg do material (óxido de grafite ou óxido de grafeno) e 20 ml do solvente escolhido, posteriormente o recipiente foi colocado em um banho no ultrassom por 60 minutos, após o banho o material foi deixado em repouso até todo o material decantar. Posteriormente o material foi seco em uma estufa a vácuo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

O óxido de grafite preparado pelo método de Hummers apresenta um aspecto de um sólido marrom-amarelado e muito difícil de ser filtrado, uma vez que forma uma espécie de “lama” quando lavado exaustivamente com água. Mesmo assim, realizou-se o processo de centrifugação e o precipitado foi separado da solução que continha dissolvidas várias impurezas formadas como subprodutos da reação de oxidação pelo KMnO_4 em H_2SO_4 . No decorrer do experimento foi observada a mudança da coloração da amostra durante as etapas aplicadas. Ao adicionar o peróxido de hidrogênio a amostra adquiriu uma coloração amarelada. Com o início do processo de purificação da amostra a cor passou gradualmente de amarelo para marrom escuro, o que evidenciou a ocorrência de transformações químicas significativas no processo de purificação. Estas transformações resultaram em um aumento da conjugação do sistema- π , levando ao escurecimento da amostra. Desta forma, o produto obtido após sucessivas etapas diferenciou-se consideravelmente do produto original. A expansão do óxido de grafite é um processo complexo que envolve a desinserção de espécies que são encontradas entre os planos basais ou de grafeno que constituem a grafite, por exemplo, íons HSO_4^- , moléculas de água e também grupos de superfície (OH , COOH)^[10]. Isso faz com que a cinética de remoção dessas espécies e a expansão da grafite dependam de vários fatores, tornando o mecanismo de expansão ainda não totalmente esclarecido. Acredita-se que a expansão da grafite, dependente das forças necessárias para superar a atração de van der Waals e ligações de hidrogênio, estejam relacionadas com a conversão gasosa das várias espécies alocadas no interior da grafite.

Geralmente, o óxido de grafite pode ser obtido na forma de filme fino, ou membrana auto-sustentada e, também na forma de um material particulado. No entanto, utilizando-se esfoliação química realizada em solução aquosa, foco deste trabalho, obteve-se o óxido de grafite na forma dispersa e de coloração marrom amarelada, onde após submetê-lo a uma temperatura de 60°C, em um forno à vácuo, transformou-se em um filme auto-sustentado. Durante o tratamento térmico realizado a 1000°C, verificou-se a expansão térmica do óxido de grafite, com um aumento significativo do volume, transformando-o em um material particulado com um aspecto similar ao do negro de fumo, ou seja, na forma de um material particulado agregado extremamente leve e diferente da grafite em pó. Uma foto deste material obtido já foi apresentada anteriormente na Figura 7.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise por DRX permitiu avaliar a diferença estrutural entre a grafite, e o óxido de grafite e o grafeno obtidos pela esfoliação química e tratamento térmico, respectivamente. A Figura 9 apresenta os resultados de difração de raios-X (DRX) do grafite, do óxido de grafite e do óxido de grafeno. O espectro DRX do óxido de grafeno pode ser mais bem visualizado no gráfico inserido na Figura 9. Analisando-se o espectro de DRX do grafite observam-se 3 picos de difração bem definidos. A presença de um pico de difração (002) de intensidade elevada a 2θ de $26,56^\circ$ corresponde ao espaçamento basal de 0,335 nm característico do grafite puro. Este pico de difração pode ser um indicador para avaliar o grau de oxidação do grafite. Isso pode ser verificado comparando-se o espectro de DRX obtido para a grafite e para o óxido de grafite, onde a ausência deste pico de difração (002) e o aparecimento de um pico a 2θ de 10° no óxido de grafite implica em uma completa oxidação do grafite. Por outro lado, a caracterização da estrutura de óxido de grafeno obtido

pode ser feita comparando seu pico de difração (002) localizado em 2θ igual a $26,56^\circ$ com aquele da grafite. De acordo com a característica deste pico, observa-se que a estrutura lamelar da grafite não foi destruída, justificada pela diminuição da intensidade do pico de difração (002) do óxido de grafeno e um deslocamento do pico para ângulos menores. Essas duas características indicam uma menor organização do óxido de grafeno comparada com a grafite. Esse comportamento é resultado de defeitos no cristal e podem ser causados pela distorção da orientação das lâminas de óxido de grafeno. Neste caso, algumas lâminas de óxido de grafeno ainda existem como agregados devido à esfoliação incompleta do óxido de grafite.

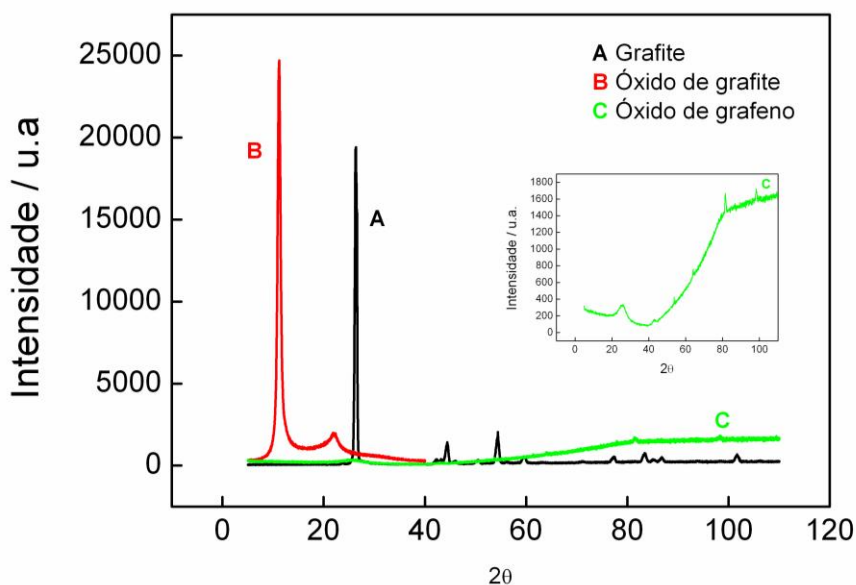


Figura 9 : Difratomogramas de raio - X do grafite, do óxido do grafite e do óxido de grafeno.

3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises FTIR permitiram analisar o grau de oxidação do óxido de grafite e do óxido de grafeno, verificando-se a presença de grupos oxigenados (hidroxilas, epóxi, carboxila e carbonila) introduzidos durante processo de oxidação. A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR da grafite, do óxido de grafite e óxido de grafeno. Analisando-se os espectros, observa-se que o processo de esfoliação da grafite usando o método de Hummers, foi eficiente, uma vez que se observam bandas que caracterizam a presença de grupos funcionais devido ao processo de oxidação da grafite a óxido de grafite. No espectro FTIR do óxido de grafite pode ser observado uma banda larga centrada em 3440 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH. O aparecimento de uma banda centrada em 1720 cm^{-1} atribui-se as vibrações de estiramento das ligações C=O. A banda localizada em 1627 cm^{-1} se refere ao alongamento de C=C. Em 1370 cm^{-1} aparece uma banda referente a deformação angular no plano da ligação OH. Na região entre 1000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} aparecem duas bandas resultantes das vibrações de estiramento das ligações C-O pertencentes aos ésteres. Analisando-se o espectro do óxido de grafeno, verifica-se a presença de grupos funcionais oxigenados. Porém, a banda em 1370 cm^{-1} referente à deformação angular no plano da ligação desapareceu. Também, na região entre 1000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , apenas uma banda larga centrada em 1230 cm^{-1} é observada, indicando a vibração de estiramento das ligações C-O pertencente aos ácidos carboxílicos. Portanto, observa-se um efeito significativo do tratamento térmico realizado no óxido de grafite quanto à introdução de grupos funcionais na estrutura do óxido de grafeno obtido.

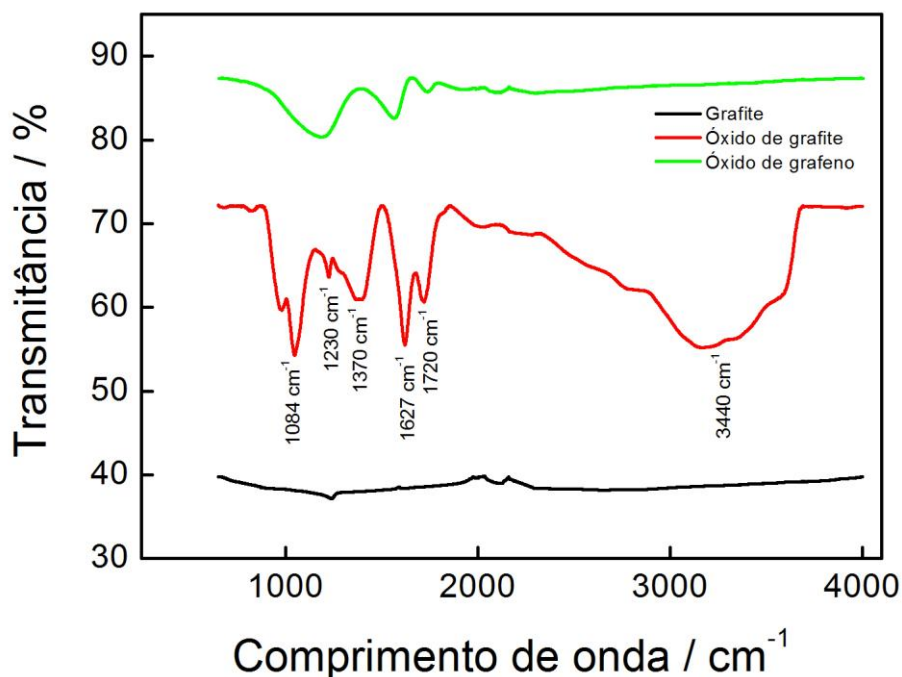


Figura 10: Espectros FTIR do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A análise de espectroscopia de espalhamento Raman foi feita para obter informações úteis sobre as características estruturais e eletrônicas dos materiais carbonosos obtidos, tais como os defeitos (banda D), a vibração no plano de átomos de carbonos sp^2 (banda G, característica de todos os materiais carbonosos com hibridização sp^2 e a ordem de empilhamento (banda 2D ou G)). É importante ressaltar que a banda 2D, ou seja, a segunda ordem da banda D, é uma das mais importantes do espectro Raman, uma vez que, a partir dela torna-se possível a identificação de ocorrência de monolâminas de grafeno no material. Isso foi verificado no trabalho de Ferrari *et al.*^[11] que utilizaram a banda 2D para identificar o número de lâminas de grafeno obtido. A Figura 11 mostra os espectros Raman para a grafite, óxido de grafite e óxido

de grafeno. Na amostra de grafite, observa-se que a intensidade do pico D é menor que a do pico G, indicando um arranjo estrutural com poucos defeitos cristalinos. Esses defeitos aumentam com a esfoliação química utilizada para a obtenção do óxido de grafite, onde verifica-se um aumento da relação entre as intensidades de pico D e G. Após o tratamento térmico realizado para a obtenção do óxido de grafeno, houve um aumento da relação entre as intensidades de pico D e G significando um aumento considerável dos defeitos estruturais. Por outro lado, a distorção da banda 2D do óxido de grafeno comparada ao da grafite é um indício da formação de lâminas de grafeno, porém com pouca organização estrutural.

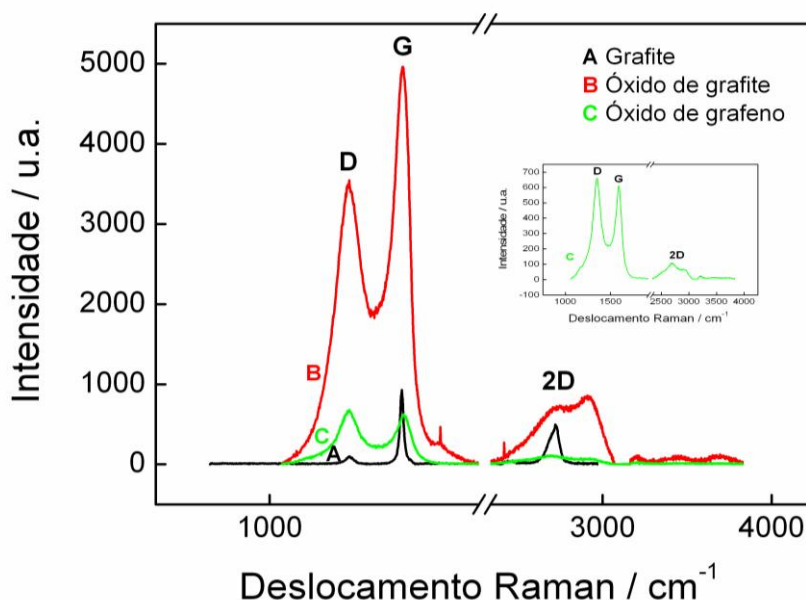


Figura 11: Espectros Raman da grafite, do óxido de grafite e do óxido do grafeno preparado pelo método Hummers.

O óxido de grafite é um material que pode facilmente ser esfoliado em água obtendo-se camadas de óxido de grafeno individuais ou folhas compostas de algumas camadas^[2]. Visando melhorar a dispersão do óxido de grafite e melhorar a estrutura do óxido de grafeno já obtido na expansão térmica, foi realizado testes com diferentes solventes orgânicos.

Após o processo de sonificação do óxido de grafite em diferentes solventes, as amostras foram novamente analisadas por espectroscopia Raman. Os espectros estão apresentados na Figura 12.

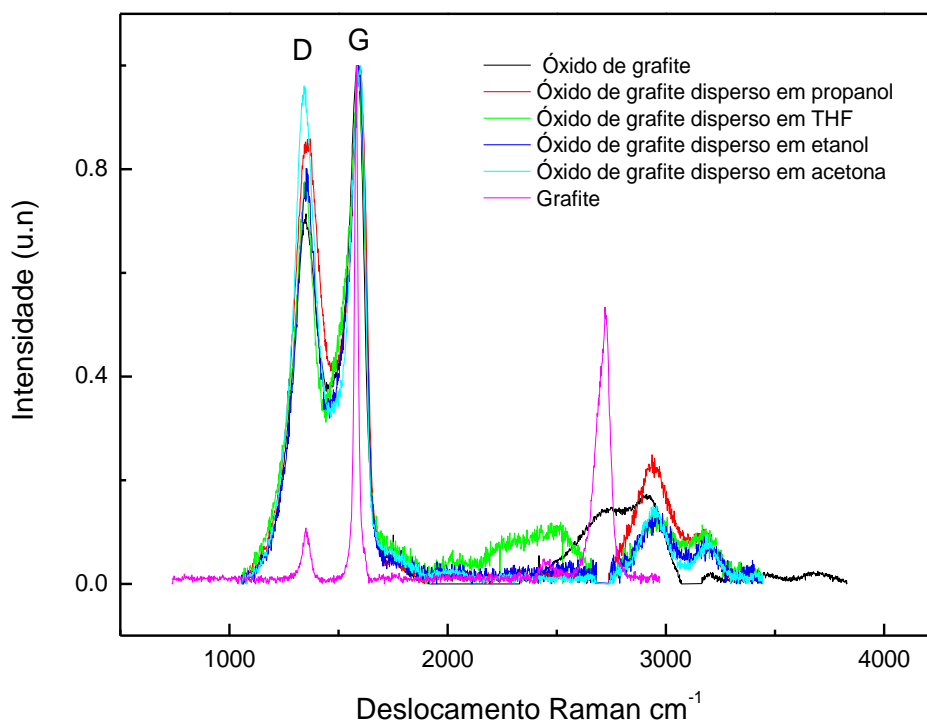


Figura 12 - Espectro Raman do óxido de grafite e do óxido de grafite disperso em diferentes solventes.

Para uma melhor discussão dos resultados obtidos com a esfoliação do óxido de grafite em diferentes solventes orgânicos foram determinadas as intensidades de pico D (I_D) e do pico G (I_G) a partir dos espectros apresentados na Figura 12. A razão da intensidade do pico D e do pico G que se encontra na Tabela 1 possibilitou analisar as modificações estruturais ocorridas com o processo de esfoliação do óxido de grafite em diferentes solventes orgânicos.

Tabela 1 - Razão entre as bandas D e G do grafite, óxido de grafite e óxido de grafite disperso em diferentes solventes.

	I_D	I_G	I_D/I_G
Óxido de grafite	0,71	1	0,71
Óxido de grafite disperso em propanol	0,85	1	0,85
Óxido de grafite disperso em THF	0,78	0,97	0,80
Óxido de grafite disperso em etanol	0,80	1	0,80
Óxido de grafite disperso em acetona	0,95	0,99	0,95
Grafite	0,10	1	0,1

De acordo com a Figura 12 e os dados da razão I_D e I_G apresentado na Tabela 1, observa-se que após o processo de sonificação não houve alterações significativas na intensidade e largura da banda G, quando analisado o gráfico normalizado, demonstrando que a estrutura gráfica não foi alterada. Em relação à banda D observaram-se alterações em relação a sua intensidade e largura. Comparando-se a amostra de óxido de grafite sem tratamento com outras amostras tratadas nos diferentes solventes verificou-se uma maior intensidade do pico D após os tratamentos o que resultou em um número maior de defeitos. O óxido de grafite disperso em acetona foi o que mais demonstrou essa diferença devido ao pico de maior intensidade em relação a todos os outros. Quanto à largura da banda D, o óxido de grafite disperso em propanol foi o único que apresentou alterações significativas, demonstrando possuir uma estrutura mais amorfa em relação aos demais.

A espectroscopia Raman também foi realizada para analisar o óxido de grafeno disperso em diferentes solventes. A Figura 13 apresenta os espectros Raman para o óxido de grafeno e para o óxido de grafeno disperso em diferentes solventes. Analisando a razão entre I_D e I_G , observa-se uma melhora na organização da estrutura do óxido de grafeno disperso em propanol, ou seja, uma diminuição nos defeitos estruturais, quando comparado ao óxido de grafeno sem tratamento, já o óxido de grafeno disperso em THF apresenta uma aumento considerável de defeitos estruturais. Esse resultado pode ser mais bem evidenciado comparando-se os valores de I_D/I_G (Tabela 2) obtidos dos espectros Raman do óxido de grafeno disperso em diferentes solventes.

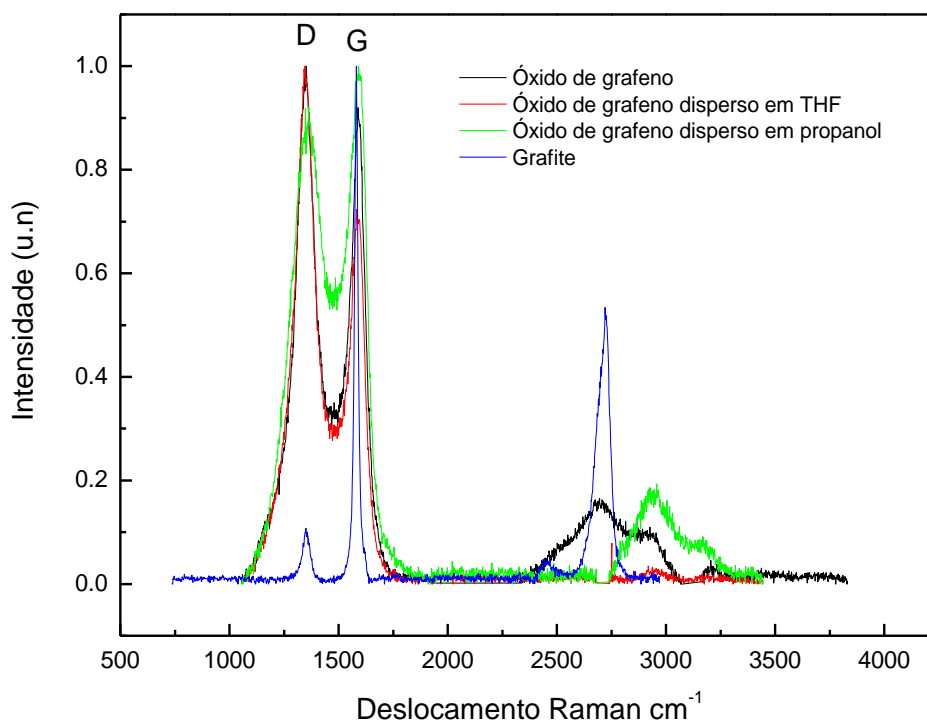


Figura 13 - Espectro Raman do óxido de grafeno e do óxido de grafeno disperso em diferentes solventes.

Tabela 2 - Razão entre as bandas D e G do grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno disperso em diferentes solventes.

	I_D	I_G	I_D/I_G
Óxido de grafeno	1	0,92	1.08
Óxido e grafeno disperso em THF	0,97	0,72	1.34
Óxido de grafeno disperso em propanol	0,92	0,98	0,93
Grafite	0,10	1	0.10

4. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que foi possível obter o óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite utilizando-se o método de Hummers. O óxido de grafite foi obtido na forma de um filme automontado após a etapa de secagem usando uma estufa à vácuo. Após o tratamento térmico submetendo-se o óxido de grafite a uma temperatura de 1000°C, foi obtido o óxido de grafeno, conclusão esta, dada ao processo de expansão térmica com um grande aumento do volume, resultando em um material particulado agregado extremamente leve e diferente da grafite em pó.

Os resultados de DRX mostraram que houve a formação do óxido de grafite. Isso foi verificado comparando-se o espectro de DRX obtido para a grafite e para o óxido de grafite. A ausência do pico de difração (002) e o aparecimento de um pico a 2θ de 10° no óxido de grafite implicou em uma completa oxidação do grafite. A caracterização estrutural do óxido de grafeno obtido a partir do tratamento térmico do óxido de grafite revelou a formação de um material com pouca organização estrutural causado pela distorção da orientação das lâminas de grafeno.

Os resultados de FTIR revelaram que houve a oxidação da grafite e a formação do óxido de grafite, em razão da presença de grupos funcionais oxigenados característicos do processo de oxidação tais como OH, C-O e C=O. Esses grupos funcionais analisados foram também importantes para avaliar o efeito do tratamento térmico realizado no óxido de grafite quanto à introdução de funcionais na estrutura do óxido de grafeno.

Por fim, os espectros Raman foram importantes para avaliar o nível de desorganização estrutural do óxido de grafite bem como a do óxido de grafeno, ao comparar as bandas D, G e 2D observadas nos espectros, e também analisar o tratamento realizado no óxido de grafite e no óxido de grafeno com diferentes solventes orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
- [2] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, *Langmuir*, 2008, 24, 10560.
- [3] T. Peruzzo, E. Canto, Informe-se sobre a química. O que é grafeno? *Química*. Numero 41.
- [4] L.H. PohL *et al.* Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*, 2012, 4, 3515.
- [5] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Produção, propriedades e potencial do grafeno. *Carbon*. 2010, 48: 2127- 2150.
- [6] T. Lammer, L. Rozo and E. Whittie, Graphene: material of the future, in review, *Optical Engineering*, 2009, 10 p.
- [7] R.O. Nascimento, “Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: preparação de carbono-selênio e tionanotubos”. Dissertação de mestrado. UNIFRA, Santa Maria, 2008.
- [8] D.D. Silva, Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. *Revista Matéria*. Santa Catarina, 2013
- [9] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci*, 2011, 36, 638.
- [10] N.G. Macedo, Dissertação de mestrado: Estudo e desenvolvimento da grafite como agente anti-chama para PVC, 2011.
- [11] A. C. Ferrari *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett*, 206, 97, 187401.